

炭酸ガスレーザー照射によるチタン合金へのリン酸カルシウムガラスコーティング

著者	新家 光雄
雑誌名	日本金属学会誌
巻	70
号	4
ページ	322-329
発行年	2006
URL	http://hdl.handle.net/10097/40275

炭酸ガスレーザー照射によるチタン合金への リン酸カルシウムガラスコーティング

春日 敏 宏¹ 廣 部 由 紀^{1,*} 新 家 光 雄²

¹名古屋工業大学大学院工学研究科物質工学専攻

²東北大学金属材料研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 70, No. 4 (2006), pp. 322-329
Special Issue on Materials Technology for Improving QOL
© 2006 The Japan Institute of Metals

Calcium Phosphate Glass Coating on Titanium Alloy by CO₂ Laser Irradiation

Toshihiro Kasuga¹, Yuki Hirobe^{1,*} and Mitsuo Niinomi²

¹Department of Materials Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology,
Nagoya 466-8555

²Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

A novel method of preparing a calcium phosphate glass coating on a metallic titanium alloy, Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr (TNTZ), was developed by CO₂ laser irradiation. It was difficult to melt 60CaO-30P₂O₅-3TiO₂-7Na₂O (mol%) glass powders dip-coated on TNTZ for joining by the irradiation of 5 W power. After a trace amount of sodium phosphate was dispersed between the glass particles on TNTZ, the CO₂ laser was irradiated to the surface; sodium phosphate was melted by the irradiation to react with the surfaces of the glass particles and with the thin oxide layer on TNTZ, resulting in the formation of a strong calcium phosphate glass coating on the substrate.

(Received September 15, 2005; Accepted November 21, 2005)

Keywords: calcium phosphate, glass, coating, titanium-niobium-tantalum-zirconium alloy, CO₂ laser, sodium phosphate

1. 緒 言

金属チタンやチタン合金は、生体中での安全性、親和性に優れている。とくに、 β 型チタン合金は、近年、医療材料として注目されている。これは高い機械的強度を持ちながら、従来のチタン系材料に比べて弾性率が低く、骨の弾性率により近い素材であるためである¹⁾。Niinomiらは、ニオブ、タンタル、ジルコニウムといった生体許容性のある元素を用いて β 型チタン合金を医療用として開発した²⁻⁴⁾。もっとも有望な組成として、Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr(以下、TNTZと略)を提案しており、引張強度500~1000 MPa、ヤング率60~80 GPaと報告されている。緻密骨のヤング率(約30 GPa)に比べるとやや高いものの、従来のチタン合金(たとえばTi-6Al-4V ELIなど)に比べて、骨へのストレスシールド効果が緩和されることが報告されている⁵⁾。チタン系材料は、新生骨とは直接接し、生体親和性は良いが、骨と直接化学結合する性質(生体活性)を持たない。特殊な人工歯根や人工股関節のステム部など、部位や症例によっては、生体活性が求められる場合もある。

水酸アパタイト(以下、HAと略)や β -リン酸三カルシウ

ム(以下、 β -TCPと略)等のリン酸カルシウムセラミックスは、生体活性材料としてよく知られている⁶⁾。一方、ガラスをベースとする生体活性材料も報告されている。

ガラスをベースとする材料は、組成を必要に応じて選ぶことで化学的/物理的性質や結晶化させて微構造をコントロールできる利点がある。筆者らは医療用リン酸カルシウム系ガラスや結晶化ガラスについて検討してきた。その中で、多量のCaOを含有するリン酸塩ガラス60CaO-30P₂O₅-3TiO₂-7Na₂O(mol%)を開発した⁷⁾。このガラスはガラス形成因子であるP₂O₅含有量が少なく、PO₄³⁻あるいはP₂O₇⁴⁻イオンとして存在するリン酸グループを陽イオンであるCa²⁺イオンが連結した構造をとっている。通常ガラスでは、O²⁻のような陰イオンでガラスネットワーク構造を形成しているがこれと見かけ上逆転しているため、インバートガラス⁸⁾と呼ばれる(以下、この組成のガラスをPIGと呼ぶ)。リン酸カルシウム系ガラスでは初めて、バイオミメティック法(310 Kの擬似体液に浸漬し、保持しておく手法)⁹⁾により表面に骨類似アパタイト結晶を生成することを見だし、生体活性材料として期待できることを報告した¹⁰⁾。このPIG粉末をTNTZ合金上に置き、1073 K程度で熱処理することで、それらを良好に接合した^{11,12)}。TNTZ基板とコーティング層の界面に反応層が自己生成し、強固に両者を接合する。さらに、動物実験によりその優れた生体活性が確認された¹³⁾。

* 名古屋工業大学大学院生(Graduate Student, Nagoya Institute of Technology)

TNTZ は、弾性率が小さく、人工骨用として有用であり、キルシュナーワイヤーのような用途が検討されている⁵⁾。一方、人工股関節等の生体用構造材料としては、高強度が要求される。そこで、TNTZ を時効処理して強度や耐摩耗度を向上させる検討が進められている¹⁴⁾。TNTZ を 673 K 程度で時効処理することで高強度化できる。しかし、時効処理した TNTZ を再度コーティングのために 1073 K で熱処理してしまうと、溶体化温度が約 1023 K 以上であるため、その高い強度が失われてしまう。このような場合には、新たな生体活性付与方法の開発が必要となる。そこで本研究では、炭酸ガスレーザーによる局所的かつ短時間加熱による方法に着目した。

炭酸ガスレーザーは、10.6 μm の波長をもつ。リン酸基は 10 μm 付近の中赤外領域に強い吸収を示すため、炭酸ガスレーザーを吸収しやすい。リン酸塩化合物は、炭酸ガスレーザー照射によって短時間に熔融されると期待される。ここでは、炭酸ガスレーザーを用いて、PIG ガラスを局所的に加熱しコーティングする方法を検討した。

2. 実験方法

60CaO-30P₂O₅-7Na₂O-3TiO₂ (mol %) になるよう、CaCO₃, Na₂CO₃, TiO₂, H₃PO₄ (85% 水溶液) 試薬を秤量して所定の仕込み組成とし、これを白金のつぼに入れ、1573 K で 1.8 ks 熔融した。この融液をステンレス板状にキャストし、アイロンでプレス急冷して厚さ 0.3~1 mm のガラス片を作製した。このガラス 20 g をメタノール 40 mL とともにジルコニアボールミルを用いて粒径 10 μm 以下 (平均粒径 1~1.5 μm) まで粉碎した。粉碎後別の容器に移して、ディッピング用ガラススラリーとした。

TNTZ は直径 11 mm の熱間鍛造丸棒を用い、アルゴンガス中 1063 K で 3.6 ks 保持後、水冷して溶体化処理した。厚さ 1 mm のディスク状に切断し、サンドブラストで表面粗さ 2 μm 程度 (走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察により判断) に処理した。この合金をアルゴンガス中 673 K で 259.2 ks 時効処理した。この試料を、超音波バス中、アセトンで十分に洗浄した後、373 K で乾燥した。上記のガラススラリーに浸漬して、1.4 mm/s で引き上げ、その後、室温で 1.8 ks 以上かけて乾燥した。

次に、上記のガラス粉末付着試料に 5 W の炭酸ガスレーザー (SYNRAD Series J48 laser) を照射した。このとき、レーザー照射位置を速度 10 $\mu\text{m}/\text{s}$ で走査させた。レーザースポットサイズは直径 ϕ : 2 mm である。したがって、試料には、約 1.6 MW/m² で照射されたものと計算される。

また、乾燥後の PIG 粉末付着試料に、Na₂HPO₄ の 0.1 kmol/m³ または 0.5 kmol/m³ 水溶液を、50 μL 滴下し、323 K で 86.4 ks 保持して乾燥したものに、同様の炭酸ガスレーザー照射を行った。

さらに、比較のため、 β -TCP (Ca₃(PO₄)₂) セラミックスのコーティングも試みた。 β -TCP は太平化学産業製の粉末を 98 MPa で冷間等方加圧成形したものを、空气中 1343 K で 10.8 ks 加熱して焼結させて作製した。これを上記ガラスと

同様にボールミルで粉碎した。得られた粉末の粒径はガラス粉末よりやや小さく 3 μm 以下 (平均粒径 0.5~0.8 μm) であった。上記と同様の条件で TNTZ 基板に β -TCP セラミック粉末をディップコーティングしたものについて、炭酸ガスレーザー照射し、その効果を調べた。

得られたコーティング層の析出結晶を X 線回折 (XRD) により調べた。その層の組織形態を SEM 観察した。また、断面を粒径 0.5 μm のダイヤモンドで研磨して、エネルギー分散型 X 線分光法 (EDS) により構成元素を調べた。コーティング層と基板との接着力は、Scotch® 810 テープをコーティング表面に貼り付け、一気に引き剥がす方法 (テープテスト) により、定性的に調べた。

3. 結果と考察

3.1 リン酸カルシウム系ガラス粉末へのレーザー照射

筆者らは、PIG の示差熱分析曲線から、ガラス転移温度 T_g は約 873 K、結晶化温度は約 923 K であり、また、1053 K 付近で一部析出結晶が融解することを報告している¹⁵⁾。さらに、この部分融解により、ガラス粉末の結晶化体が流動して焼結することも明らかにしている。

PIG 粉末をスライドガラス上に置き、軽く指圧して成形したペレット状のものに、炭酸ガスレーザーを照射した。PIG 層の厚さは少なくとも 1 mm 以上であった。Fig. 1 は、照射前後の SEM 写真である。照射前の PIG 粉末は、数 μm の不定形であるが、照射後は粒子が大きく成長し、角張った形状となっている。さらに、その粒子同士は互いに連結しており、レーザー照射によって PIG 粉末の焼結が可能であることを示している。Fig. 2 は、レーザー照射前後の XRD パターンである。照射後は β -TCP と β -Ca₂P₂O₇ (β -CPP) が生成している。これらから、この実験条件では、レーザー照射により、実質的には少なくとも 1073 K 以上に加熱されていることが推察される。

次に、PIG 粉末を TNTZ 上にディップコーティングした試料について、炭酸ガスレーザー照射を行った。なお、SEM 観察により、ディップコーティングされた PIG 層の厚さは 3~5 μm であった。レーザー照射前後の SEM 写真と XRD パターンを Fig. 3 に示す。PIG 粒子は照射前後でほとんどその形状が変化しておらず、焼結もほとんど進んでいない。また、XRD パターンでは β -Ti 相のみが見られ、PIG から新たに結晶が生成した様子は見られない。この結果から、TNTZ 上にディップコーティングした PIG 粉末はガラス転移温度 T_g (約 873 K) までも温度が上昇していないといえる。おそらく、本実験のような比較的低出力の炭酸ガスレーザーを照射した場合には、PIG 中のリン酸基がレーザーを吸収して一時的に昇温されるものの、金属基板に熱が拡散して放熱され、PIG の結晶化や焼結が生じる温度まで加熱されないと考えられる。一方、先に述べたような条件では PIG 粉末の層が 1 mm 以上と厚いため、PIG 粉末が加熱されても熱伝導しにくく、十分に焼結可能な温度まで昇温されると考えられる。

以上のことから、本実験条件では、TNTZ 上にディップ

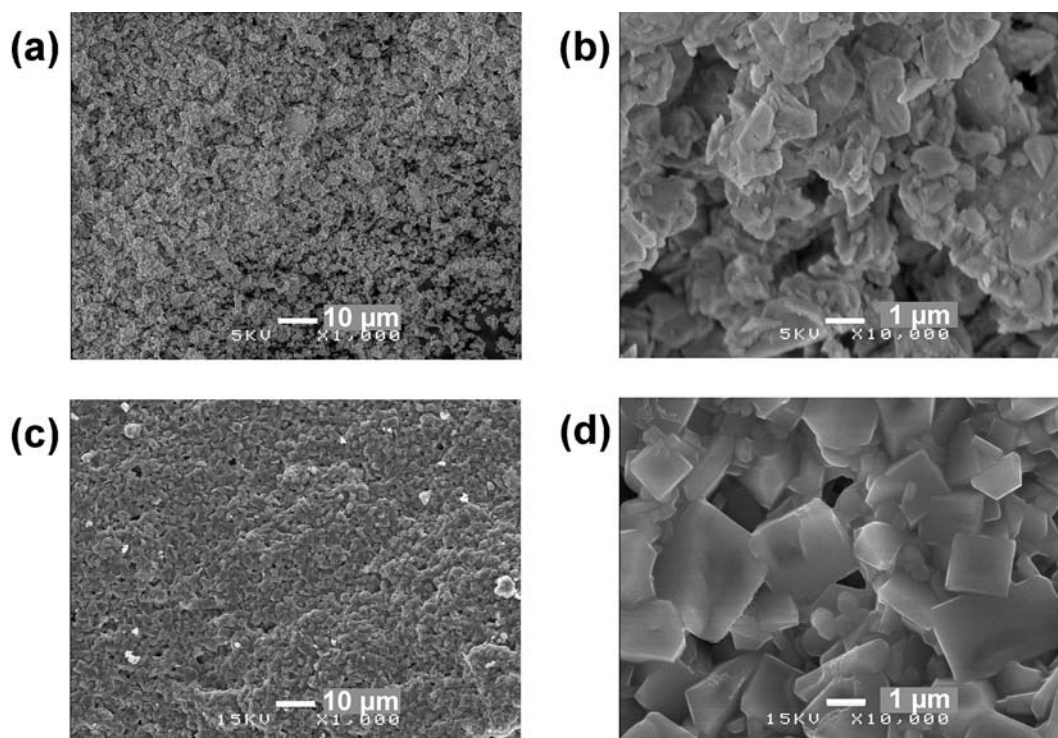


Fig. 1 SEM micrographs (a), (b) before and (c), (d) after the CO_2 -laser-irradiation to the PIG-powder pellet. (b) and (d) are highly magnified photographs of (a) and (c), respectively.

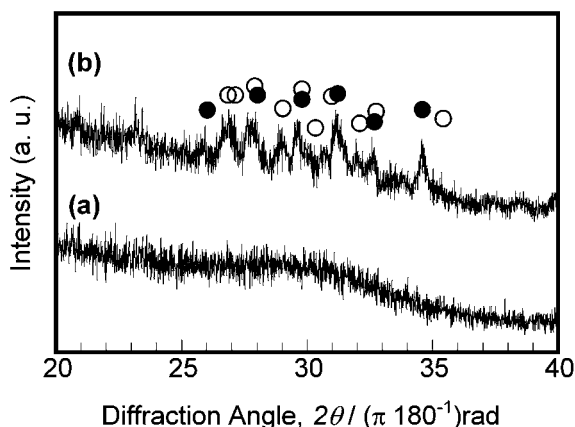


Fig. 2 XRD patterns (a) before and (b) after the CO_2 -laser-irradiation to the PIG-powder pellet. (●) and (○) show the peaks of $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ and $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, respectively.

コーティングした PIG ガラスを低出力の炭酸ガスレーザーによって焼結かつ基板と接合させることは難しいと思われた。しかし、見方を変えれば、ガラス転移温度までも温度が上昇しないことは時効処理した TNTZ の性質を大きく変化させてしまう可能性は少ないと期待される。

3.2 TNTZ へのリン酸カルシウム系ガラスコーティングに及ぼすリン酸ナトリウムの添加効果

3.1 で述べたように、TNTZ 基板上にディップコートした PIG はレーザー照射により焼結させることはできない。本研究の目的は、時効処理した TNTZ の機械的性質を可能な限り変化させずにガラスコーティングすることである。そこ

で、低温度で溶解するリン酸塩化合物を PIG 粒子同士のバインダーとして用いることを考えた。ここでは、リン酸ナトリウム Na_2HPO_4 に注目した。

乾燥させた PIG 粉末付着試料(直径 11 mm)に、 0.1 kmol/m^3 または 0.5 kmol/m^3 の Na_2HPO_4 水溶液を、 $50 \mu\text{L}$ 滴下し、 323 K で 86.4 ks 保持して乾燥したものに、 5 W の炭酸ガスレーザーを照射した。Fig. 4 は、レーザー照射前後の表面の XRD パターンである。照射前は、 $\beta\text{-Ti}$ の他に Na_2HPO_4 がみられる。水溶液添加したものが乾燥させることで再析出したものである。レーザー照射後は、 Na_2HPO_4 はみられず、 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ が生成している。この結果から、 Na_2HPO_4 を加えてレーザー照射しても、PIG は結晶化するには至らないことがわかった。Fig. 5 は、レーザー照射前後の表面の SEM 写真である。照射前の粒子の形状は判断できるものの、互いに一部連結した状態となっている。 Na_2HPO_4 水溶液が比較的均質に染み込んで、PIG 粒子を被覆し、またそれらを凝集体化させたものと思われる。これらをレーザー照射すると、 0.1 kmol/m^3 の Na_2HPO_4 水溶液を用いた場合には全体に滑らかで粒子が一体化した形態が多くみられるようになった。 0.5 kmol/m^3 の Na_2HPO_4 水溶液を用いた場合には、 0.1 kmol/m^3 の Na_2HPO_4 水溶液を用いた場合とほぼ同様に、滑らかで粒子が一体化した形態が多くみられたが、一部粒子状の痕跡もみられた。これは PIG 粒子と同等かやや小さいものが多く、新たに生成した $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ であるかもしれない。

Fig. 6 は、レーザー照射した試料のテープテスト後の表面の SEM 写真である。剥離はほとんどみられなかった。 0.1 kmol/m^3 、 0.5 kmol/m^3 の Na_2HPO_4 水溶液のどちらを用いてもほぼ同様と思われた。この結果は、PIG 粒子同士が焼

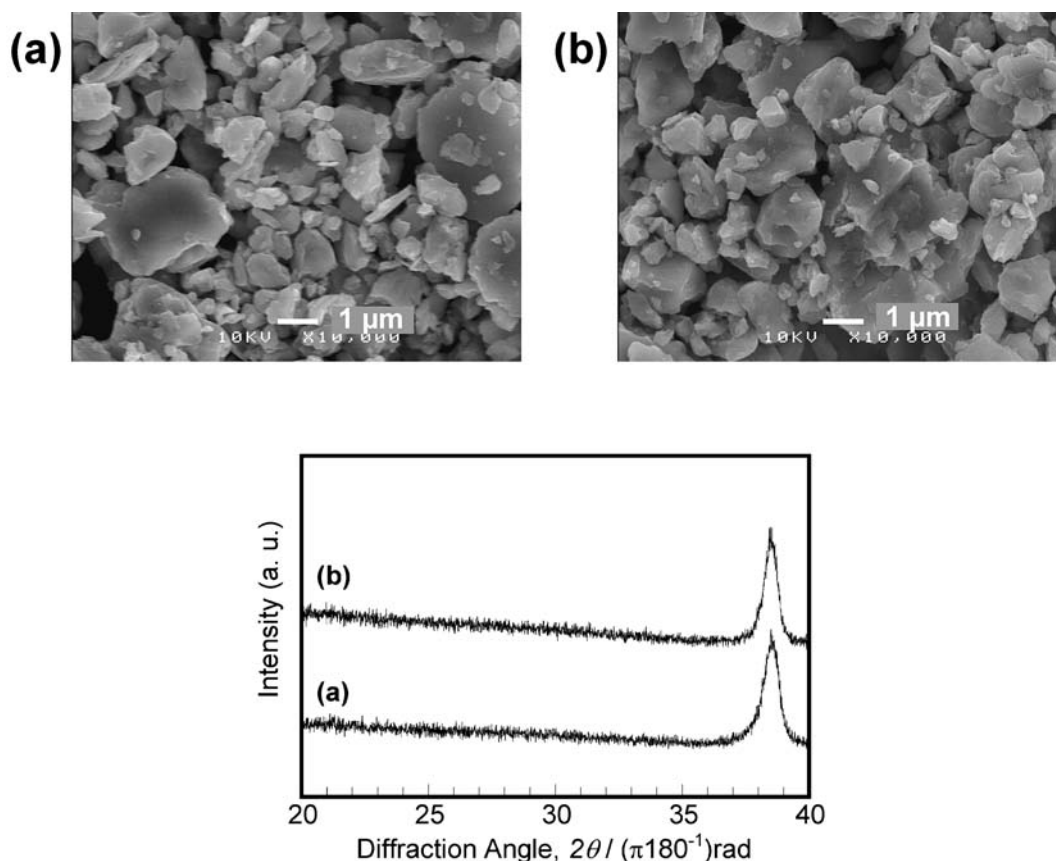


Fig. 3 SEM micrographs and XRD patterns (a) before and (b) after the CO_2 -laser-irradiation to the PIG powders dip-coated on TNTZ. In the XRD patterns, only peak due to β -Ti is seen.

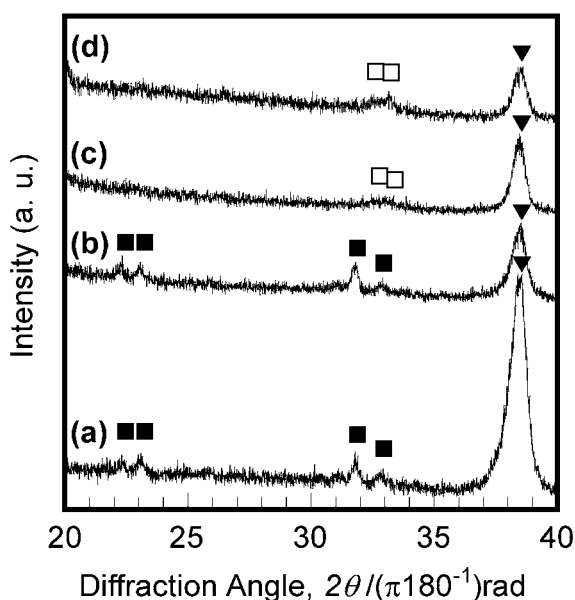


Fig. 4 XRD patterns (a), (b) before and (c), (d) after the CO_2 -laser-irradiation to the dip-coated PIG-powder layer containing Na_2HPO_4 on TNTZ. Na_2HPO_4 aqueous solution with the concentration of (a), (c) 0.1 kmol/m^3 or (b), (d) 0.5 kmol/m^3 was permeated into the layer and then the sample was dried prior to the irradiation. (▼), (■) and (□) show the peaks due to β -Ti, Na_2HPO_4 and $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, respectively.

結しているか、リン酸ナトリウム相あるいはその反応生成物を介して接合され、かつ、TNTZ 基板とも強固に接着していることを示している。加える Na_2HPO_4 水溶液濃度は 0.1 kmol/m^3 で十分であり、極めて少量の添加で良好な接着が得られることがわかった。

一方、比較のために、 β -TCP 粉末についても同様の実験を行った。Fig. 7 は、レーザー照射前後の XRD パターンである。 0.1 kmol/m^3 の Na_2HPO_4 水溶液を用いた場合には、リン酸ナトリウム化合物に関連するピークはみられないが、 0.5 kmol/m^3 の Na_2HPO_4 水溶液を用いた場合には、 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ の生成がみられた。 β -TCP のピーク強度はかなり小さくなっており、リン酸ナトリウムが β -TCP 粒子を厚く被覆していると思われる。 Fig. 8 は、レーザー照射前後の試料の表面の SEM 写真である。照射前後で、PIG の場合のような大きな変化はみられない。 Fig. 9 は、 β -TCP コーティング試料とレーザー照射したコーティング試料の表面のテープテスト後の SEM 写真である。照射前後および Na_2HPO_4 水溶液の濃度に関係なく、テープテストで容易にほとんど全てのコーティング層が剥離した。

Fig. 10 は、レーザー照射によって作製したコーティング層 (PIG および β -TCP) と TNTZ 基板の界面付近の断面 SEM 写真である。どちらのコーティング層とも、およそ $2 \sim 3 \mu\text{m}$ の厚さであり、照射前の厚さとはほぼ変化していなかった。このことは、PIG 粒子あるいは β -TCP 同士が焼結したのではないことを示している。 PIG コーティング層は

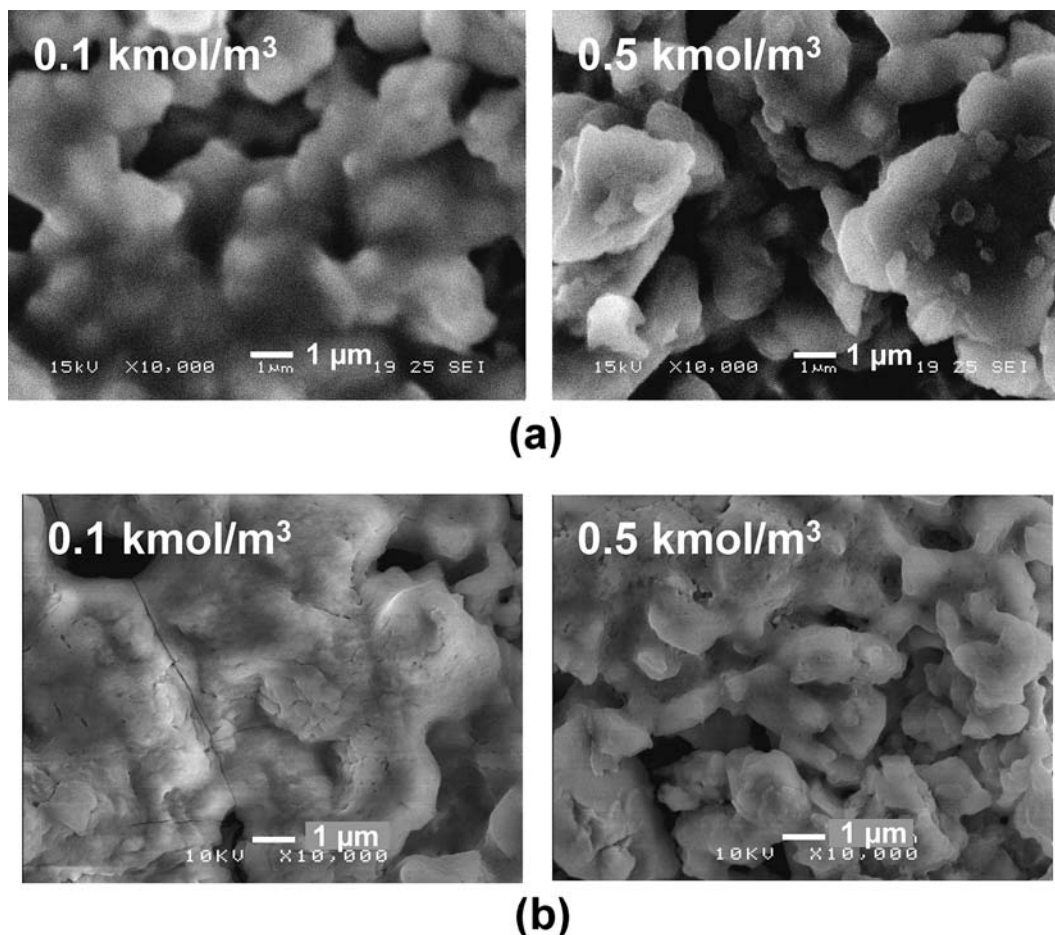


Fig. 5 SEM micrographs (a) before and (b) after the CO_2 -laser-irradiation to the dip-coated PIG-powder layer containing Na_2HPO_4 on TNTZ. Na_2HPO_4 aqueous solution with the concentration of 0.1 kmol/m^3 or 0.5 kmol/m^3 was permeated into the layer and then the sample was dried prior to the irradiation.

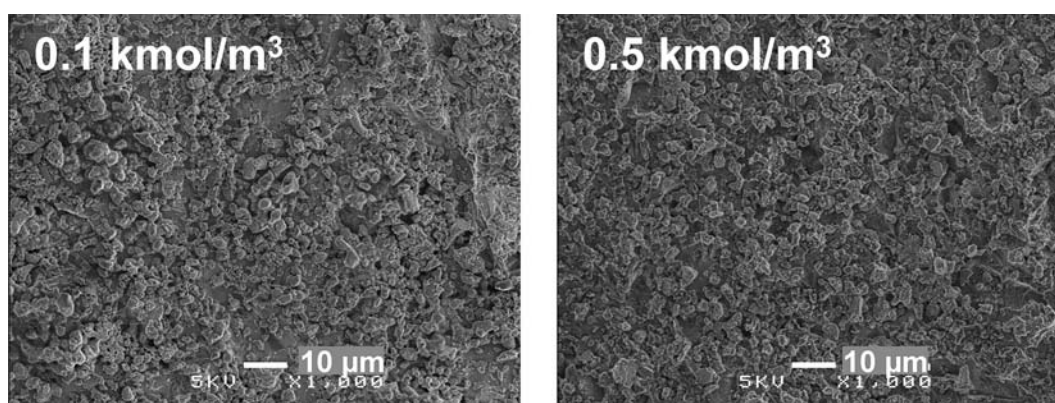


Fig. 6 SEM micrographs of the laser-irradiated PIG surfaces after the tape test using Scotch® 810. 0.1 kmol/m^3 or 0.5 kmol/m^3 in the photographs shows the Na_2HPO_4 concentration of the aqueous solution permeated into the dip-coated PIG-powder layer.

比較的緻密であり、基板ともうまく接着しているように見える。かなり緻密化されている上、PIG 粒子と思われる部分の痕跡はみられるが、その粒界は不鮮明となっている。一方、 β -TCP コーティング層は β -TCP 粒子がはっきりとみられ、粒子同士は焼結あるいは接合している様子はみられない。粒子間にはリン酸ナトリウムと思われる緻密な相がみられる。

Fig. 11 は、 0.1 kmol/m^3 の Na_2HPO_4 水溶液を用いて作製

したコーティング層の表面を数点 EDS により組成分析した結果である。いずれの位置からも Ca, Na, Ti, P 元素が検出されるが、その組成比は様々であることがわかった。

ここで、レーザー照射によって PIG コーティングが作製できたのは、次のように想像される。TNTZ 基板上にディップコートされた PIG 粒子に Na_2HPO_4 水溶液が滴下されて粒子間に浸透する。乾燥後、 Na_2HPO_4 は PIG 粒子表面を薄く包むように、また、粒子間の隙間を埋めるように存在する

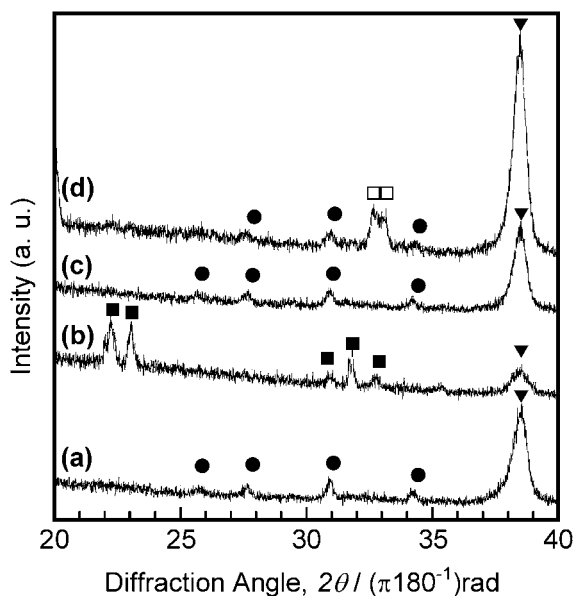


Fig. 7 XRD patterns (a), (b) before and (c), (d) after the CO_2 -laser-irradiation to the dip-coated β -TCP-powder layer containing Na_2HPO_4 on TNTZ. Na_2HPO_4 aqueous solution with a concentration of (a), (c) 0.1 kmol/m^3 or (b), (d) 0.5 kmol/m^3 was permeated into the layer and then the sample was dried prior to the irradiation. (▼), (■), (□) and (●) show the peaks due to β -Ti, Na_2HPO_4 , $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ and β -TCP, respectively.

と思われるので、これに炭酸ガスレーザーが照射されても、おそらく 873 K 以上にならないと思われ、ガラスは結晶化しない。しかし、低い温度で融点の低い Na_2HPO_4 (融点: 513 K 程度) が容易に融解し、PIG 粒子の表面とリン酸ナトリウム融液との反応が瞬時に起こり、リン酸ナトリウム成分に富む新たな相が形成される。そして、それらが流動することによりガラス粒子同士を連結し、また PIG ガラス粒子と基板との隙間を埋めるなどして、コーティング層が形成されるのではないかと考えられる。レーザー照射が終了すると急速に冷却され、融液はガラス化するが、一部、 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 結晶が冷却中に析出すると思われる。おそらく TNTZ 基板表面は極めて薄い酸化層が存在すると思われるので、これを介してコーティング層が接着されると考えている。さらに詳細な接合機構の解明を進めている。なお、残留した $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ は水溶性であるため、水に浸漬しておくだけで容易に除去できることがわかっている。

β -TCP をコーティングした場合には、 Na_2HPO_4 が融解しても β -TCP 粒子との界面で反応が起こりにくく、したがって、基板と接するのはリン酸ナトリウム融液がほとんどである。これは極めて短時間の低出力でのレーザー照射であるためと推察される。レーザー照射後、急冷されることで、このリン酸ナトリウム相はガラス化するものの β -TCP とは接着

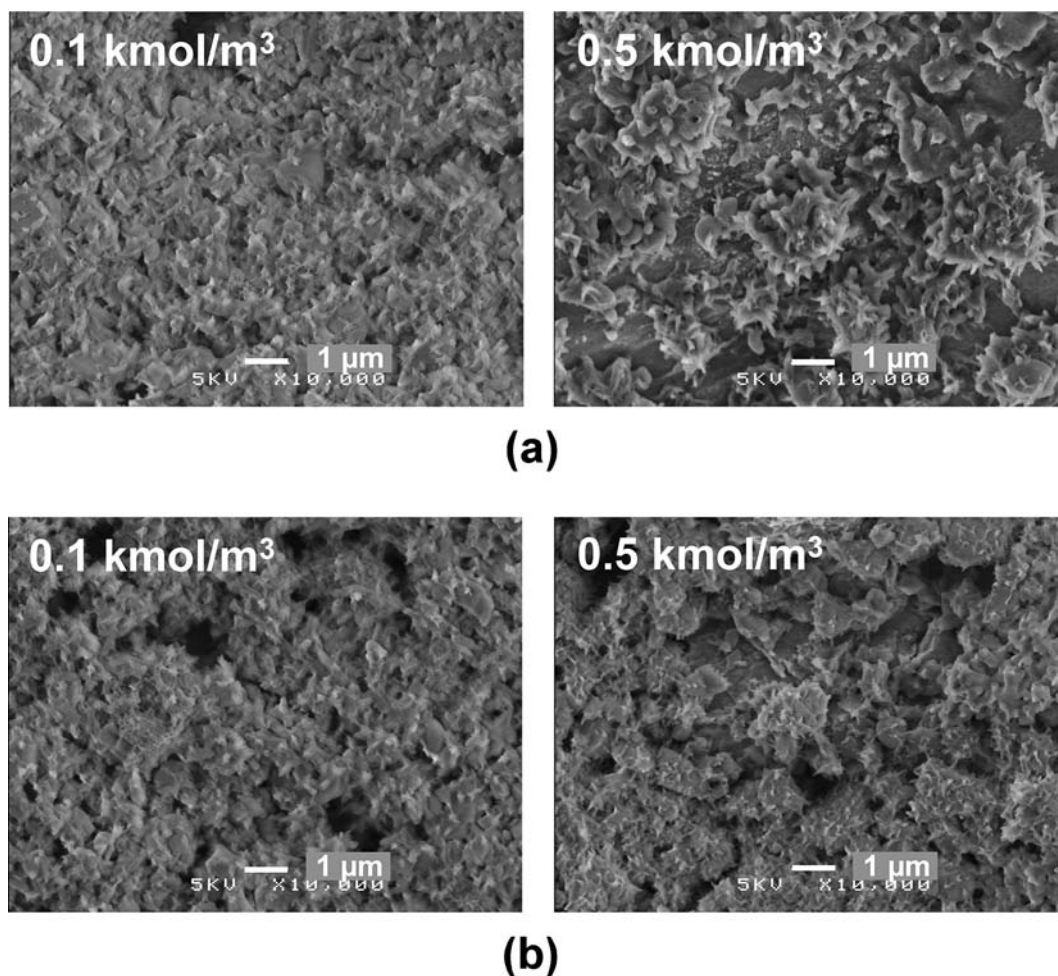


Fig. 8 SEM micrographs (a) before and (b) after the CO_2 -laser-irradiation to the dip-coated β -TCP-powder layer containing Na_2HPO_4 on TNTZ. Na_2HPO_4 aqueous solution with the concentration of 0.1 kmol/m^3 or 0.5 kmol/m^3 was permeated into the layer and then the sample was dried prior to the irradiation.

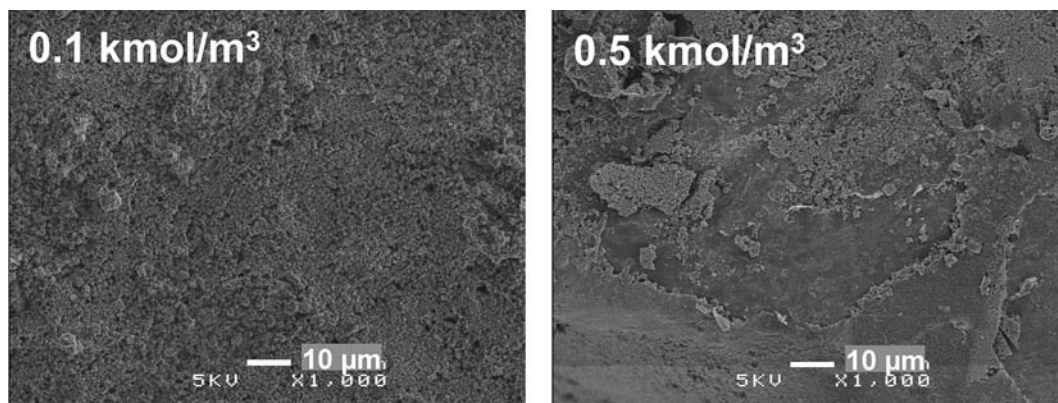


Fig. 9 SEM micrographs of the laser-irradiated β -TCP surfaces after the tape test using Scotch® 810. 0.1 kmol/m³ or 0.5 kmol/m³ in the photographs shows the Na₂HPO₄ concentration of the aqueous solution permeated into the dip-coated β -TCP-powder layer.

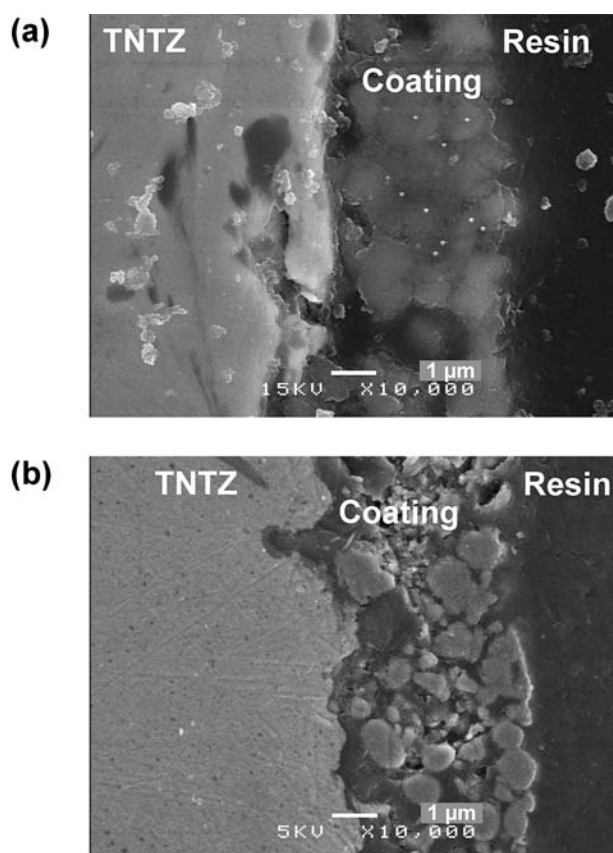


Fig. 10 Cross-sectional SEM micrographs around the interface between TNTZ and the coating layer. (a) PIG-coated sample and (b) β -TCP-coated sample.

していないため、テープテストで容易に剥離すると思われる。

TNTZ 基板へのレーザー照射の影響など、今後検討を進める予定である。

4. 結 言

時効処理した β 型チタン合金 TNTZ の機械的性質への影響を軽減することを念頭に置き、生体活性ガラス PIG の新しいコーティング方法の可能性を調査した。本研究では、レーザーを用いた局所的かつ短時間加熱による方法を検討し

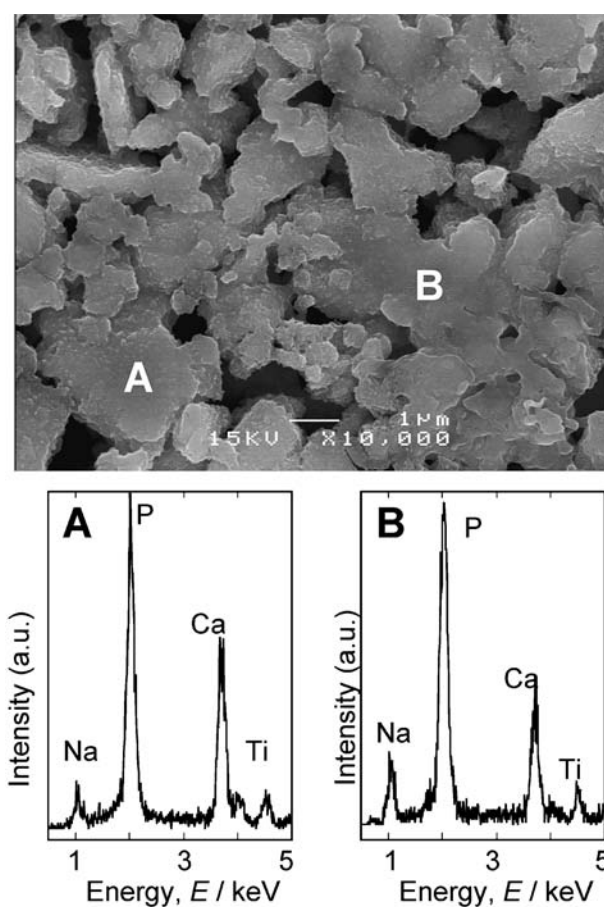


Fig. 11 SEM micrograph of the surface after the laser-irradiation to the dip-coated PIG-powder layer containing Na₂HPO₄ on TNTZ and EDS spectra collected from the labeled portions. 0.1 kmol/m³ Na₂HPO₄ aqueous solution was permeated into the layer and then the sample was dried prior to the irradiation.

た。リン酸基に吸収されやすい炭酸ガスレーザーを選択し、また合金への影響を考慮して、低出力での照射とした。

(1) PIG 粉末成形体に炭酸ガスレーザー照射(5 W)すると、PIG 同士が焼結し、結晶化した。

(2) TNTZ 基板の上にディップコートした PIG に、炭酸ガスレーザーを照射してもガラス同士の焼結、結晶化は起こらなかった。また基板と接着することもない。

(3) TNTZ 基板上にディップコートした PIG に、 Na_2HPO_4 水溶液を滴下し、炭酸ガスレーザーを照射すると、比較的強固に基板と接着したコーティングが作製できた。テープテストによる剥離は見られなかった。

(4) 滴下する Na_2HPO_4 水溶液の濃度を検討した結果、 0.1 kmol/m^3 で十分な接着が得られることがわかった。リン酸ナトリウム水溶液の滴下によるリン酸基の増加は、レーザー照射によるコーティング作製に効果的であることがわかった。

(5) レーザー照射により形成された PIG コーティング層には、PIG の結晶化した様子は見られなかった。リン酸ナトリウム、および、それと PIG 粒子表層付近が反応して生成した相が PIG 粒子同士および基板と接合していると推察される。

本研究の一部は、名古屋工業大学 21 世紀 COE プログラム「環境調和セラミックス科学の世界拠点」からの助成を受けて遂行された。

文 献

- 1) M. Long and H. J. Rack: *Biomaterials* **19**(1998) 1621–1639.
- 2) M. Niinomi: *Biomaterials* **24**(2003) 2673–2683.
- 3) M. Niinomi: *Mater. Sci. Eng.* **A243**(1998) 231–236.
- 4) M. Niinomi, D. Kuroda, K. Fukunaga, M. Morinaga, Y. Kato, T. Yashiro and A. Suzuki: *Mater. Sci. Eng.* **A263**(1999) 193–199.
- 5) M. Niinomi, T. Hattori, K. Morikawa, T. Kasuga, A. Suzuki, H. Fukui and S. Niwa: *Mater. Trans.* **43**(2002) 2970–2977.
- 6) L. L. Hench: *J. Am. Ceram. Soc.* **74**(1991) 1487–1510.
- 7) T. Kasuga: *Acta Biomater.* **1**(2005) 55–64.
- 8) H. Rawson: *Inorganic Glass-Forming System*, (Academic Press, London, 1960) 155–173.
- 9) T. Kokubo: *Acta Mater.* **46**(1998) 2519–2527.
- 10) T. Kasuga, Y. Hosoi, M. Nogami and M. Niinomi: *J. Am. Ceram. Soc.* **84**(2001) 450–452.
- 11) T. Kasuga, M. Nogami, M. Niinomi and T. Hattori: *Biomaterials* **24**(2003) 283–290.
- 12) T. Kasuga, M. Nogami and M. Niinomi: *J. Am. Ceram. Soc.* **86**(2003) 1031–1033.
- 13) T. Kasuga, M. Nogami, T. Hattori, M. Niinomi and L. L. Hench: *Key Eng. Mater.* **284–286**(2005) 243–246.
- 14) T. Akahori, M. Niinomi, T. Maekawa, K. Fukui and A. Suzuki: *J. Jpn. Inst. Met.* **66**(2002) 715–722.
- 15) T. Kasuga and Y. Abe: *J. Mater. Res.* **13**(1998) 3357–3360.